

Protonenleitende Membran und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (@Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure bzw. deren Estern in der Schmelze. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

Protonenleitende, d.h. mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. Die basischen Polyazol-Folien werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirken dann als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembranen - zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) verarbeitet - bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

Die bislang bekannten mit Säure dotierten Polymermembrane auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich- und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (Stationärbereich), sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. Darüber hinaus haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann. In der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 wird eine Polymermembran auf Basis von Polyazolen beschrieben, bei der die DMAc-Kontamination beseitigt wurde.

Aus den deutschen Patentanmeldung Nr. 10117686.4, 10117687.2 und 10144815.5 sind Polymermembranen auf Basis von Polyazolen bekannt, die aus Polyphosphorsäuren hergestellt werden. Diese Membranen zeigen eine ausgezeichnete Leistung, insbesondere bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C. Nachteilig an diesen Membranen ist jedoch, daß sie eine relative hohe Überspannung, insbesondere an der Kathode aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es organische Säure enthaltende Polymermembranen auf Basis von Polyazolen bereitzustellen, die einerseits die anwendungstechnischen Vorteile der Polymermembran auf Basis von Polyazolen aufweisen und andererseits eine gesteigerte spezifische Leitfähigkeit, insbesondere bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C, aufweisen und zusätzliche eine deutlich niedrigere Überspannung, insbesondere an der Kathode aufweisen.

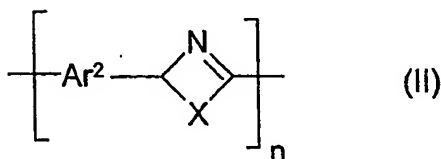
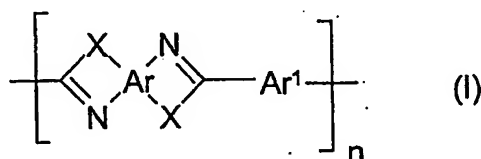
Wir haben nun gefunden, daß eine protonenleitende Membran auf Basis von Polyazolen erhalten werden kann, wenn das kommerziell erhältliche Polyazol-Polymere in organischen Phosphonsäureanhydriden suspendiert bzw. gelöst zur Herstellung der Membran eingesetzt wird

Bei dieser neuen Membran kann auf die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 beschriebene spezielle Nachbehandlung verzichtet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Lösen des Polyazol-Polymeren in organischen Phosphonsäureanhydriden unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
- B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C, vorzugsweise bis zu 350°C, insbesondere von bis zu 300°C,
- C) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einem Träger und
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Die in Schritt A) eingesetzten Polymere auf Basis von Polyazol enthalten wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan,

Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Anthracen und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar¹ beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar¹ ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

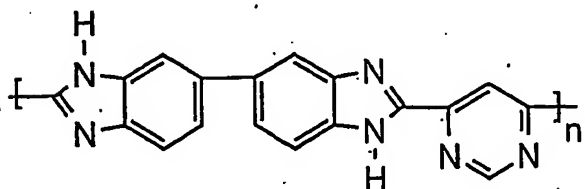
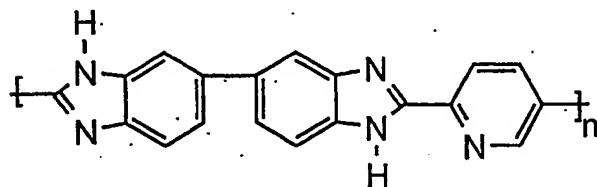
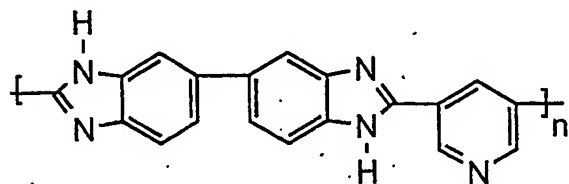
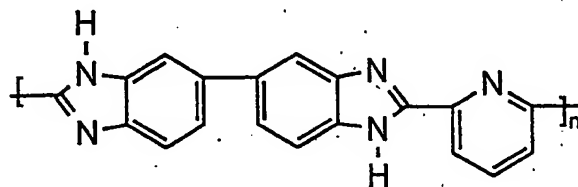
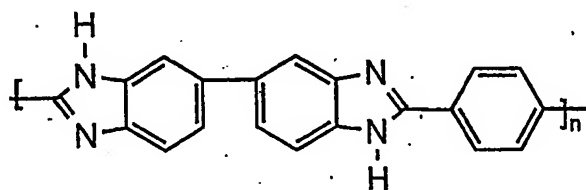
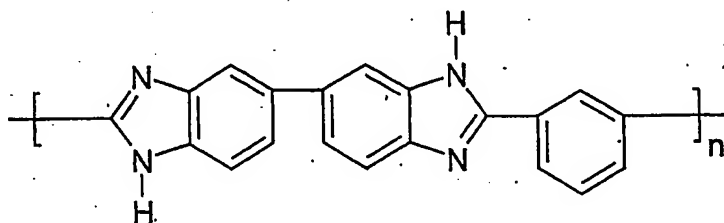
Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

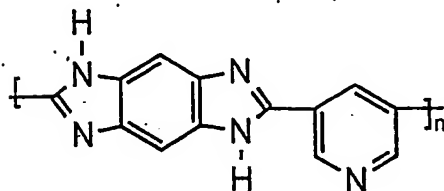
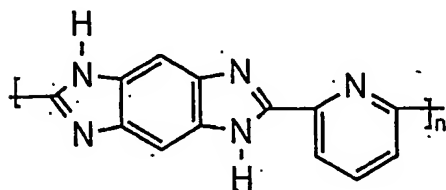
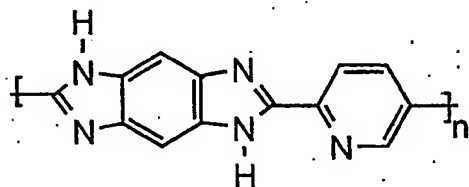
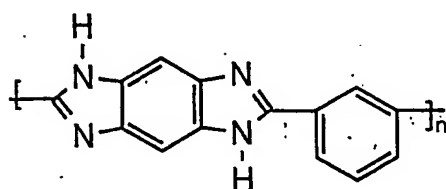
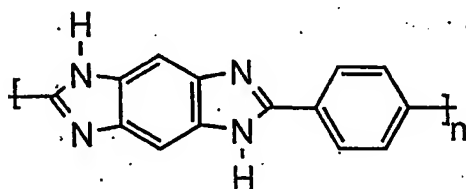
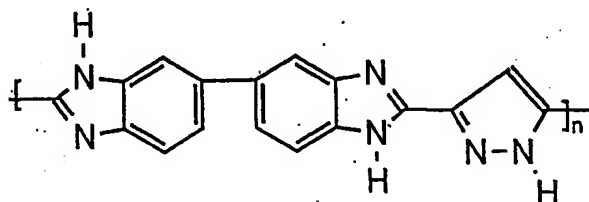
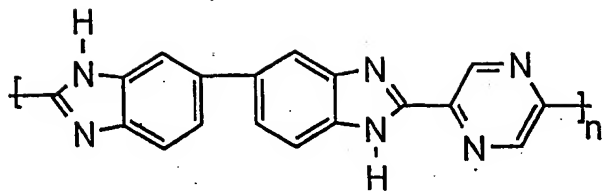
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

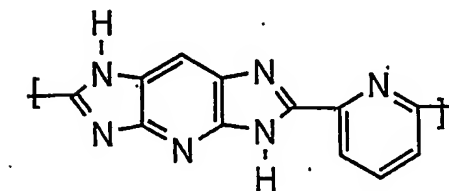
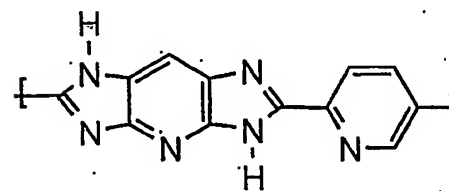
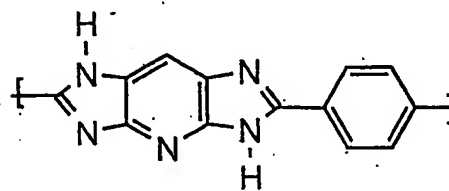
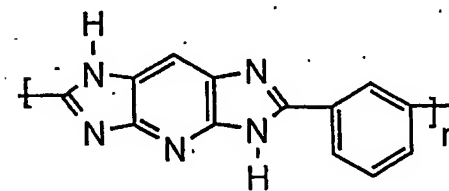
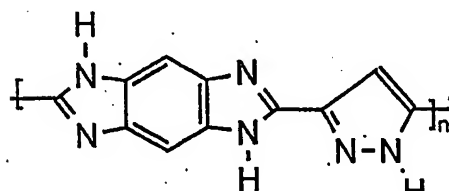
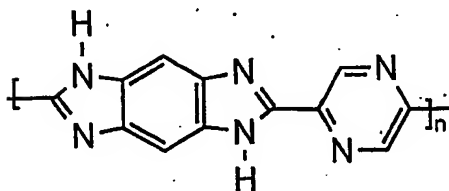
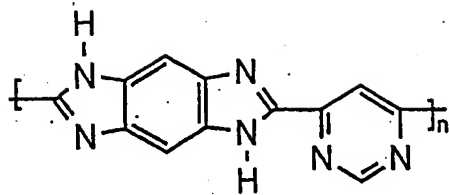
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

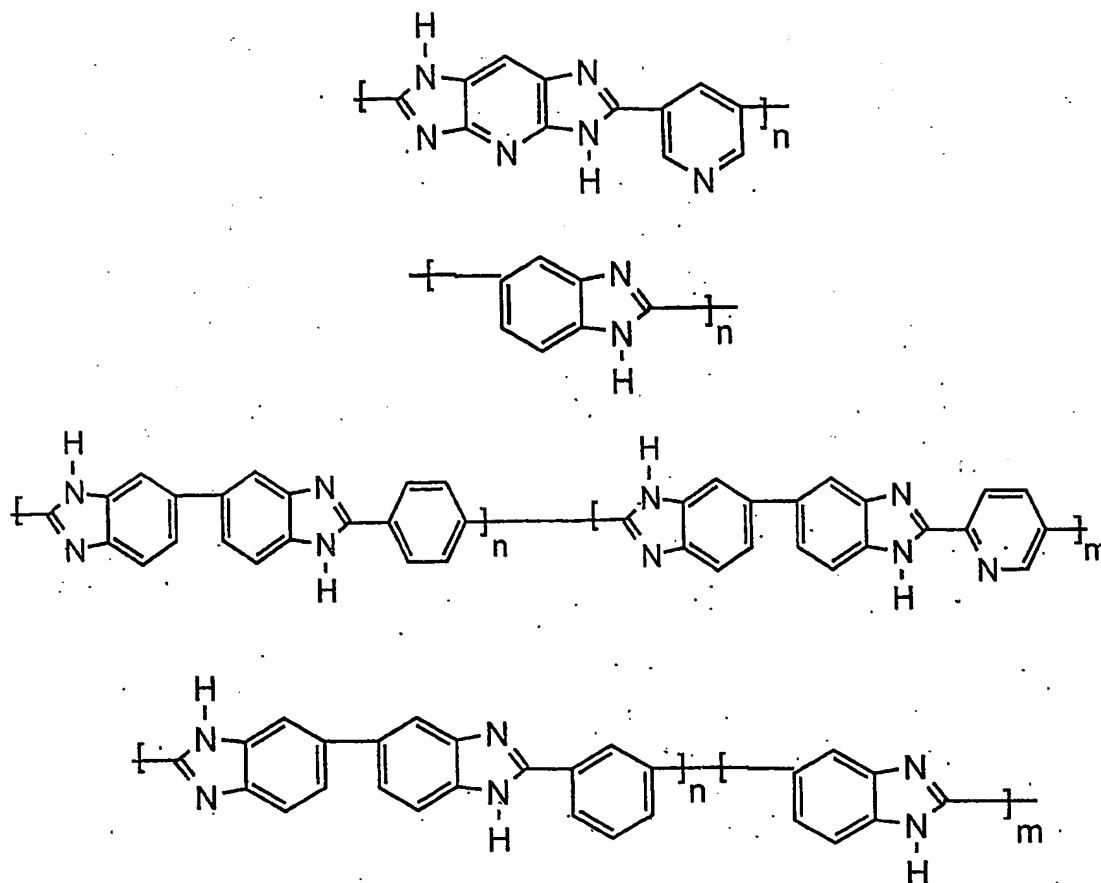
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend ein oder mehrere wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:







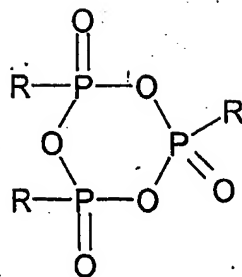


wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

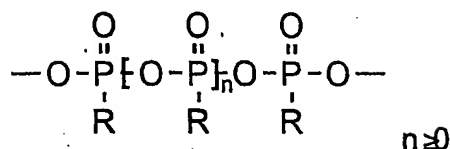
Die eingesetzten Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 0,2 dl/g, vorzugsweise 0,2 bis 3 dl/g.

Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

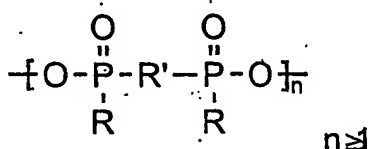
Bei den in Schritt A) verwendeten organischen Phosphonsäureanhydriden handelt es sich um cyclischen Verbindungen der Formel



oder um linearen Verbindungen der Formel



oder um Anhydride der mehrfachen organischen Phosphonsäuren wie z.B. der Formel von Anhydride der Diphosphonsäure



worin der Rest R und R' gleich oder verschieden ist und für eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltigen Gruppe steht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt die Reste C₁–C₂₀–Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl oder Cyclooctyl, C₁ – C₂₀ – Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Octenyl oder Cyclooctenyl, C₁ – C₂₀ – Alkynyl, besonders bevorzugt Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl, C₆–C₂₀–Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, C₁ – C₂₀ – Fluoralkyl, besonders bevorzugt Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, C₆–C₂₀–Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Triphenylenyl, [1,1';3',1'']Terphenyl-2'-yl, Binaphthyl oder Phenanthrenyl, C₆–C₂₀–Fluoraryl, besonders bevorzugt Tetrafluorophenyl oder Heptafluoronaphthyl, C₁–C₂₀–Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy, C₆–C₂₀–Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, Naphthoxy, Biphenyloxy, Anthracenyloxy, Phenanthrenyloxy, C₇–C₂₀–Arylalkyl, besonders bevorzugt o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Di-i-

propylphenyl, 2,6-Di-t-butylphenyl, o-t-Butylphenyl, m-t-Butylphenyl, p-t-Butylphenyl, C₇-C₂₀-Alkylaryl, besonders bevorzugt Benzyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl oder Naphthalinylmethyl, C₇-C₂₀-Aryloxyalkyl, besonders bevorzugt o-Methoxyphenyl, m-Phenoxymethyl, p-Phenoxymethyl, C₁₂-C₂₀-Aryloxyaryl, besonders bevorzugt p-Phenoxyphenyl, C₅-C₂₀-Heteroaryl, besonders bevorzugt 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Acridinyl, Benzochinolinyl oder Benzoisochinolinyl, C₄-C₂₀-Heterocycloalkyl, besonders bevorzugt Furyl, Benzofuryl, 2-Pyrolidinyl, 2-Indolyl, 3-Indolyl, 2,3-Dihydroindolyl, C₈-C₂₀-Arylalkenyl, besonders bevorzugt o-Vinylphenyl, m-Vinylphenyl, p-Vinylphenyl, C₈-C₂₀-Arylalkinyl, besonders bevorzugt o-Ethinylphenyl, m-Ethinylphenyl oder p-Ethinylphenyl, C₂ – C₂₀ – heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Benzoyl, Oxybenzoyl, Benzoyloxy, Acetyl, Acetoxy oder Nitril verstanden, wobei eine oder mehrere C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppen ein cyclisches System bilden können.

Bei den vorstehend genannten C₁ – C₂₀-kohlenstoff-hältigen Gruppen können ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂- Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹- oder -CONR²- ersetzt sein und ein oder mehrere H-Atome können durch F ersetzt sein.

Bei den vorstehend genannten C₁ – C₂₀-kohlenstoff-hältigen Gruppen die aromatische Systeme aufweisen können ein oder mehrere nicht benachbarte CH-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹- oder -CONR² ersetzt sein und ein oder mehrere H-Atome können durch F ersetzt sein.

Die Reste R¹ und R² sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind organische Phosphonsäureanhydride die teil- oder perfluoriert sind.

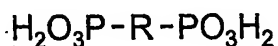
Die in Schritt A) verwendeten organischen Phosphonsäureanhydride sind kommerziell erhältlich, beispielsweise das Produkt [®]T3P (Propan-Phosphonsäureanhydrid) der Firma Clariant.

Die in Schritt A) verwendeten organischen Phosphonsäureanhydride können auch in Kombination mit Polyphosphorsäure und/oder mit P₂O₅ eingesetzt werden. Bei der Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren H_{n+2}P_nO_{3n+1} (n>1) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als P₂O₅

(acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden.

Die in Schritt A) verwendeten organischen Phosphonsäureanhydride können auch in Kombination mit einfachen und oder mehrfachen organischen Phosphonsäuren eingesetzt werden.

Bei den einfachen und oder mehrfachen organischen Phosphonsäuren handelt es sich um Verbindungen der Formel



$n > 2$

worin der Rest R gleich oder verschieden ist und für eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltigen Gruppe steht.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt die Reste $C_1 - C_{20}$ -Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl oder Cyclooctyl, $C_6 - C_{20}$ -Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, $C_1 - C_{20}$ -Fluoralkyl, besonders bevorzugt Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluorethyl, $C_6 - C_{20}$ -Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Triphenylenyl, [1,1';3',1'']Terphenyl-2'-yl, Binaphthyl oder Phenanthrenyl, $C_6 - C_{20}$ -Fluoraryl, besonders bevorzugt Tetrafluorophenyl oder Heptafluoronaphthyl, $C_1 - C_{20}$ -Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy, $C_6 - C_{20}$ -Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, Naphthoxy, Biphenyloxy, Anthracenyloxy, Phenanthrenyloxy, $C_7 - C_{20}$ -Arylalkyl, besonders bevorzugt o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,6-Di-t-butylphenyl, o-t-Butylphenyl, m-t-Butylphenyl, p-t-Butylphenyl, $C_7 - C_{20}$ -Alkylaryl, besonders bevorzugt Benzyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl oder Naphthalinylmethyl, $C_7 - C_{20}$ -Aryloxyalkyl, besonders bevorzugt o-Methoxyphenyl, m-Phenoxymethyl, p-Phenoxymethyl, $C_{12} - C_{20}$ -Aryloxyaryl, besonders bevorzugt p-Phenoxyphenyl, $C_5 - C_{20}$ -Heteroaryl, besonders bevorzugt 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Acridinyl, Benzochinolinyl oder Benzoisochinolinyl, $C_4 - C_{20}$ -Heterocycloalkyl,

besonders bevorzugt Furyl, Benzofuryl, 2-Pyrolidinyl, 2-Indolyl, 3-Indolyl, 2,3-Dihydroindolyl, $C_2 - C_{20}$ - heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Benzoyl, Oxybenzoyl, Benzoyloxy, Acetyl, Acetoxy oder Nitril verstanden, wobei eine oder mehrere $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppen ein cyclisches System bilden können.

Bei den vorstehend genannten $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoff-haltigen Gruppen können ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 - Gruppen durch -O-, -S-, $-NR^1$ - oder $-CONR^2$ - ersetzt sein und ein oder mehrere H-Atome können durch F ersetzt sein.

Bei den vorstehend genannten $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoff-haltigen Gruppen die aromatische Systeme aufweisen können ein oder mehrere nicht benachbarte CH-Gruppen durch -O-, -S-, $-NR^1$ - oder $-CONR^2$ ersetzt sein und ein oder mehrere H-Atome können durch F ersetzt sein.

Die Reste R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen.

Besonders bevorzugt sind organische Phosphonsäuren die teil- oder perfluoriert sind.

Die in Schritt A) verwendeten organischen Phosphonsäuren sind kommerziell erhältlich, beispielsweise die Produkte der Firma Clariant oder Aldrich.

Die in Schritt A) verwendeten organischen Phosphonsäuren umfassen keine vinylhaltigen Phosphonsäuren wie diese in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10213540.1 beschrieben werden.

Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis organische Phosphonsäureanhydride zu Summe aller Polymeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf. Insofern diese Phosphonsäureanhydride im Gemisch mit Polyphosphorsäure oder einfachen und oder mehrfachen organischen Phosphonsäuren eingesetzt werden sind diese bei den Phosphonsäureanhydriden zu berücksichtigen.

Des weiteren können der in Schritt A) erzeugten Mischung weitere organo-Phosphonsäuren, vorzugsweise perfluorierte organische Phosphonsäuren zugesetzt werden. Diese Zugabe kann vor und/oder während Schritt B) bzw. vor Schritt C) erfolgen. Hierdurch kann die Viskosität gesteuert werden.

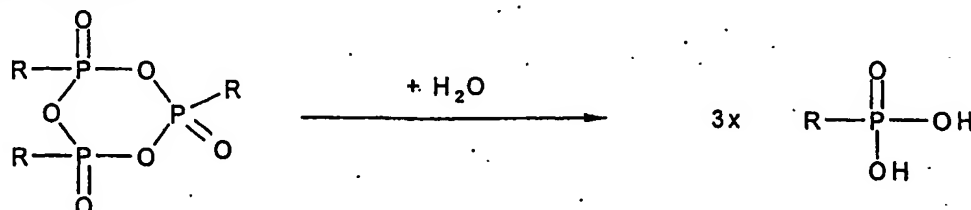
Die Schichtbildung gemäß Schritt C) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden. Die Temperatur der erwärmten Lösung beträgt bis zu 400°C, vorzugsweise zwischen 150 und 350°C, insbesondere zwischen 190 und 300°C.

Die gemäß Schritt C) erzeugte Schicht hat eine Dicke zwischen 20 und 4000 µm, vorzugsweise zwischen 30 und 3500 µm, insbesondere zwischen 50 und 3000 µm.

Die Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den Einsatz in Brennstoffzellen besitzt (Schritt D). Die Behandlung kann soweit erfolgen, daß die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf bzw. und/oder wasserenthaltende Phosphorsäure von bis zu 85% bzw. und/oder in einer Mischung aus organischen Phosphonsäuren und/oder Sulfonsäuren enthaltenden Mischung in Wasser oder Phosphorsäure. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende organischen Phosphonsäureanhydriden durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung von organo-Phosphonsäuren und/oder Phosphorsäure (insofern Polyphosphorsäure mit verwendet wurde) zur Verfestigung der Membran beiträgt.

Bei der Hydrolyse der organischen Phosphonsäureanhydriden gebildeten organo-Phosphonsäuren



führen zu einer unerwarteten Reduzierung der Überspannung, insbesondere an der Kathode in einer Membran-Elektroden-Einheit die aus der erfindungsgemäßen Membran hergestellt wird.

Die partielle Hydrolyse der organischen Phosphonsäureanhydride in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran mit einer Dicke zwischen 15 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 20 und 2000 μm , insbesondere zwischen 20 und 1500 μm , die selbsttragend ist.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphonsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Protonen als Ionenaustauschkapazität angegeben (IEC- ion exchange capacity). Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine IEC von mindestens 2 eq/g, bevorzugt 5 eq/g, besonders bevorzugt 10 eq/g.

Im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt D) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit. Diese beträgt bei Temperaturen von 120°C mindestens 0,1 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,11 S/cm, insbesondere mindestens 0,12 S/cm.

Die erfindungsgemäßen Membranen können neben den Polymeren auf Basis von Polyazolen auch weitere Polymere als Blendmaterial beinhalten. Die Blendkomponente hat dabei im Wesentlichen die Aufgabe die mechanischen Eigenschaften zu verbessern und die Materialkosten zu verringern.

Hierzu kann das zusätzliche Blendmaterial vor, während oder nach Schritt A) und/oder B) oder vor Schritt C) zugegeben werden. Als Blendmaterial kommen Polyethersulfone, insbesondere die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10052242.4 beschriebenen Polyethersulfone, in Betracht. Zu den weiteren Polymeren, die als Blendkomponente eingesetzt werden können, gehören unter anderem Polyolefine, wie Poly(cloropren), Polyacetylen, Polyphenylen, Poly(p-xylylen), Polyarylmethylen, Polyarmethylen, Polystyrol, Polymethylstyrol, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyvinylamin, Poly(N-vinylacetamid), Polyvinylimidazol, Polyvinylcarbazol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluorethylen,

Polyhexafluorpropylen, Copolymere von PTFE mit Hexafluorpropylen, mit Perfluorpropylvinylether, mit Trifluoronitrosomethan, mit Sulfonylfluoridvinylether, mit Carbalkoxy-perfluoralkoxyvinylether, Polychlortrifluorethylen, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, Polyacrolein, Polyacrylamid, Polyacrylnitril, Polycyanacrylate, Polymethacrylimid, Cycloolefinische Copolymere, insbesondere aus Norbornen; Polymere mit C-O-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyacetal, Polyoxymethylen, Polyether, Polypropylenoxid, Polyepichlorhydrin, Polytetrahydrofuran, Polyphenylenoxid, Polyetherketon, Polyester, insbesondere Polyhydroxyessigsäure, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyhydroxybenzoat, Polyhydroxypropionsäure, Polypivalolacton, Polycaprolacton, Polymalonsäure, Polycarbonat; Polymere C-S-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polysulfidether, Polyphenylensulfid, Polyethersulfon; Polymere C-N-Bindungen in der Hauptkette, beispielsweise Polyimine, Polyisocyanide, Polyetherimin, Polyanilin, Polyamide, Polyhydrazide, Polyurethane, Polyimide, Polyazole, Polyazine; Flüssigkristalline Polymere, insbesondere Vectra sowie Anorganische Polymere, beispielsweise Polysilane, Polycarbosilane, Polysiloxane, Polykieselsäure, Polysilikate, Silicone, Polyphosphazene und Polythiazyl.

Zur Anwendung in Brennstoffzellen mit einer Dauergebrauchstemperatur oberhalb 100°C werden solche Blend-Polymere bevorzugt, die eine Glasübergangstemperatur oder Vicat-Erweichungstemperatur VST/A/50 von mindestens 100°C, bevorzugt mindestens 150°C und ganz besonders bevorzugt mindestens 180°C haben. Hierbei sind Polysulfone mit einer Vicat-Erweichungstemperatur VST/A/50 von 180°C bis 230°C bevorzugt.

Zu den bevorzugten Polymeren gehören Polysulfone, insbesondere Polysulfon mit Aromaten in der Hauptkette. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung weisen bevorzugte Polysulfone und Polyethersulfone eine Schmelzvolumenrate MVR 300/21,6 kleiner oder gleich 40 cm³/10 min, insbesondere kleiner oder gleich 30 cm³/10 min und besonders bevorzugt kleiner oder gleich 20 cm³/10 min gemessen nach ISO 1133 auf.

Gemäß einem besonderen Aspekt kann die Polymermembran mindestens ein Polymer mit aromatischen Sulfonsäuregruppen und/oder Phosphonsäuregruppen umfassen. Aromatische Sulfonsäuregruppen und/oder Phosphonsäuregruppen sind Gruppen, bei denen die Sulfonsäuregruppe (-SO₃H) und/oder Phosphonsäuregruppen (-PO₃H₂) kovalent an eine aromatischen oder

heteroaromatischen Gruppe gebunden ist. Die aromatische Gruppe kann ein Teil der Hauptkette (back bone) des Polymeren oder ein Teil einer Seitengruppe sein, wobei Polymere mit aromatischen Gruppen in der Hauptkette bevorzugt sind. Die Sulfonsäuregruppen und/oder Phosphonsäuregruppen können vielfach auch in Form der Salze eingesetzt werden. Des weiteren können auch Derivate, beispielsweise Ester, insbesondere Methyl- oder Ethylester, oder Halogenide der Sulfonsäuren verwendet werden, die beim Betrieb der Membran in die Sulfonsäure umgesetzt werden.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Bipyridin, Pyrazin, Pyrazol, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Tetrazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder Chinolizin, 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen, Benzopyrrol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzotriazin, Indolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren ab, die gegebenenfalls auch substituiert sein können. Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder Alkylgruppen.

Dabei ist das Substitutionsmuster beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Die mit Sulfonsäuregruppen modifizierten Polymere besitzen vorzugsweise einen Gehalt an Sulfonsäuregruppen im Bereich von 0,5 bis 3 meq/g, vorzugsweise 0,5 bis 2 meq/g. Dieser Wert wird über die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) bestimmt.

Zur Messung der IEC werden die Sulfonsäuregruppen in die freie Säure überführt. Hierzu wird das Polymere auf bekannte Weise mit Säure behandelt, wobei überschüssige Säure durch Waschen entfernt wird. So wird das sulfonierte Polymer zunächst 2 Stunden in siedendem Wasser behandelt. Anschliessend wird überschüssiges Wasser abgetuppt und die Probe während 15 Stunden bei 160°C im Vakkumtrockenschrank bei $p < 1$ mbar getrocknet. Dann wird das Trockengewicht der Membran bestimmt. Das so getrocknete Polymer wird dann in DMSO bei 80°C während 1h gelöst. Die Lösung wird anschliessend mit 0,1 M NaOH titriert. Aus dem Verbrauch der Säure bis zum Äquivalenzpunkt und dem Trockengewicht wird dann die Ionenaustauschkapazität (IEC) berechnet.

Polymere mit an aromatische Gruppen kovalent gebundene Sulfonsäuregruppen sind in der Fachwelt bekannt. So können Polymer mit aromatischen Sulfonsäuregruppen beispielsweise durch Sulfonierung von Polymeren hergestellt werden. Verfahren zur Sulfonierung von Polymeren sind in F. Kucera et. al. Polymer Engineering and Science 1988, Vol. 38, No 5, 783-792 beschrieben. Hierbei können die Sulfonierungsbedingungen so gewählt werden, dass ein niedriger Sulfonierungsgrad entsteht (DE-A-19959289).

Im Hinblick auf Polymere mit aromatischen Sulfonsäuregruppen, deren aromatische Reste Teil der Seitengruppe sind, sei insbesondere auf Polystyrol-derivate verwiesen. So beschreibt die Druckschrift US-A-6110616 Copolymere aus Butadien und Styrol und deren anschließende Sulfonierung zur Verwendung für Brennstoffzellen.

Des weiteren können derartige Polymere auch durch Polyreaktionen von Monomeren erhalten werden, die Säuregruppen umfassen. So können perfluorinierte Polymere wie in US-A-5422411 beschrieben durch Copolymerisation aus Trifluorostyrol und sulfonylmodifiziertem Trifluorostyrol hergestellt werden.

Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden hochtemperaturstabile Thermoplaste eingesetzt, die an aromatische Gruppen gebundene Sulfonsäuregruppen aufweisen. Im allgemeinen weisen derartige Polymere in der Hauptkette aromatische Gruppen auf. So sind sulfonierte Polyetherketone (DE-A-4219077, WO96/01177), sulfonierte Polysulfone (J. Membr.

Sci. 83 (1993) p.211) oder sulfoniertes Polyphenylensulfid (DE-A-19527435) bevorzugt.

Die zuvor dargelegten Polymere mit an Aromaten gebundenen Sulfonsäuregruppen können einzeln oder als Mischung eingesetzt werden, wobei insbesondere Mischungen bevorzugt sind, die Polymere mit Aromaten in der Hauptkette aufweisen.

Das Molekulargewicht der Polymere mit an Aromaten gebundenen Sulfonsäuregruppen kann, je nach Art des Polymeren sowie dessen Verarbeitbarkeit in weiten Bereichen liegen. Vorzugsweise liegt das Gewichtsmittel des Molekulargewichts M_w im Bereich von 5000 bis 10 000 000, insbesondere 10000 bis 1000 000, besonders bevorzugt 15 000 bis 50 000. Gemäß einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung werden Polymere mit an Aromaten gebundenen Sulfonsäuregruppen, die einen geringen Polydispersitätsindex M_w/M_n aufweisen. Vorzugsweise liegt der Polydispersitätsindex im Bereich 1 bis 5, insbesondere 1 bis 4.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann entweder vor, während oder nach Schritt A) und/oder Schritt B) oder vor Schritt C) erfolgen

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie: CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 , RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,

Phosphate wie $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$, $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, CsH_2PO_4 , CaHPO_4 , MgHPO_4 , HSbP_2O_8 , $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$,

Polysäure wie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), H_xWO_3 , HSbWO_6 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, HTaWO_6 , HfNbO_3 , HTiNbO_5 , HTiTaO_5 , HSbTeO_6 , $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$, HSbO_3 , H_2MoO_4

Selenide und Arsenide wie $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, KH_2AsO_4 , $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$,

Phosphide wie ZrP , TiP , HfP

Oxide wie Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite, H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-Montmorillonite

Säuren wie HClO_4 , SbF_5

Füllstoffe wie Carbide, insbesondere SiC, Si₃N₄, Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure Additive (0,1-20 wt%, bevorzugt 0,2-15 wt%, ganz bevorzugt 0,2- 10 wt%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluormethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat, Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat, Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure, Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat, Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat, Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat, Perfluorosulfoimide und Nafion.

Als weiteres kann die Membran auch als Additive enthalten, die die im Betrieb bei der Sauerstoffreduktion erzeugten Peroxidradikale abfangen (primäre Antioxidanzien) oder zerstören (sekundäre Antioxidanzien) und dadurch wie in JP2001118591 A2 beschrieben Lebensdauer und Stabilität der Membran und Membranelektrodeneinheit verbessern. Die Funktionsweise und molekularen Strukturen solcher Additive sind in F. Gugumus in Plastics Additives, Hanser Verlag, 1990; N.S. Allen, M. Edge Fundamentals of Polymer Degradation and Stability, Elsevier, 1992; oder H. Zweifel, Stabilization of Polymeric Materials, Springer, 1998 beschrieben.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinylhydrazyl, Phenole, Alkylphenole, sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine, sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte

Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos, Nitrosobenzol, Methyl.2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron, Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt D) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden, da die Membran nicht mehr selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Lösen des Polyazol-Polymeren in organischen Phosphonsäureanhydriden unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
- B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C, vorzugsweise bis zu 350°C, insbesondere von bis zu 300°C,
- C) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einer Elektrode und
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

Die vorstehend beschriebenen Varianten und bevorzugten Ausführungsformen sind auch für diesen Gegenstand gültig, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

Die Beschichtung hat nach Schritt D) eine Dicke zwischen 2 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 3 und 2000 µm, insbesondere zwischen 5 und 1500 µm hat.

Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

Allgemeine Messmethoden:

Messmethode für IEC

Die Leitfähigkeit der Membran hängt stark vom Gehalt an Säuregruppen ausgedrückt durch die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) ab. Zur Messung der Ionenaustauschkapazität wird eine Probe mit einem Durchmesser von 3 cm ausgestanzt und in ein mit 100 ml Wasser gefülltes Becherglas gegeben. Die freigesetzte Säure wird mit 0,1 M NaOH titriert. Anschliessend wird die Probe entnommen, überschüssiges Wasser abgetupft und die Probe bei 160°C während 4h getrocknet. Dann bestimmt man das Trockengewicht, m_0 , gravimetrisch mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Die Ionenaustauschkapazität wird dann aus dem Verbrauch der 0,1M NaOH bis zum ersten Titrationsendpunkt, V_1 in ml, und dem Trockengewicht, m_0 in mg, gemäss folgender Formel berechnet:

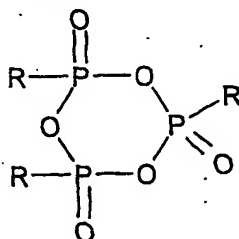
$$IEC = V_1 \cdot 300 / m_0$$

Messmethode für spezifische Leitfähigkeit

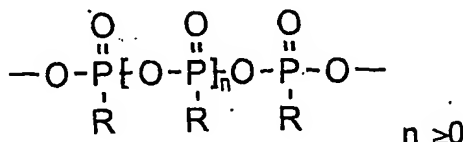
Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten

Patentansprüche

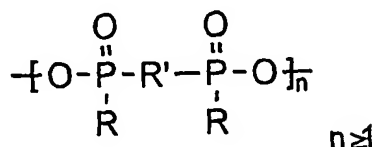
1. Protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Lösen des Polyazol-Polymeren in organischen Phosphonsäureanhydriden unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
 - B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C, vorzugsweise bis zu 350°C, insbesondere von bis zu 300°C,
 - C) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einem Träger und
 - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) organische Phosphonsäureanhydride der Formel



oder um linearen Verbindungen der Formel

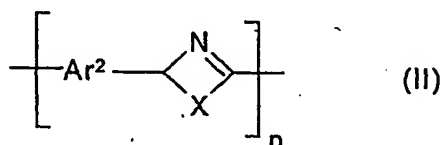
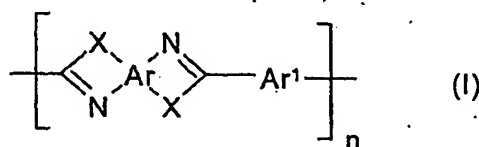


oder um Anhydride der mehrfachen organischen Phosphonsäuren der Formel



worin der Rest R und R' gleich oder verschieden ist und für eine C₁–C₂₀–kohlenstoffhaltigen Gruppe steht.

3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) zusätzlich eine Polyphosphorsäure mit einem Gehalt berechnet als P_2O_5 (acidimetrisch) von mindestens 83% eingesetzt wird.
4. Membran gemäß Anspruch 1 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) zusätzlich P_2O_5 eingesetzt wird.
5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A), B) oder Schritt C) eine Lösung oder eine Dispersion/Suspension erzeugt wird.
6. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eingesetzte Polymer wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



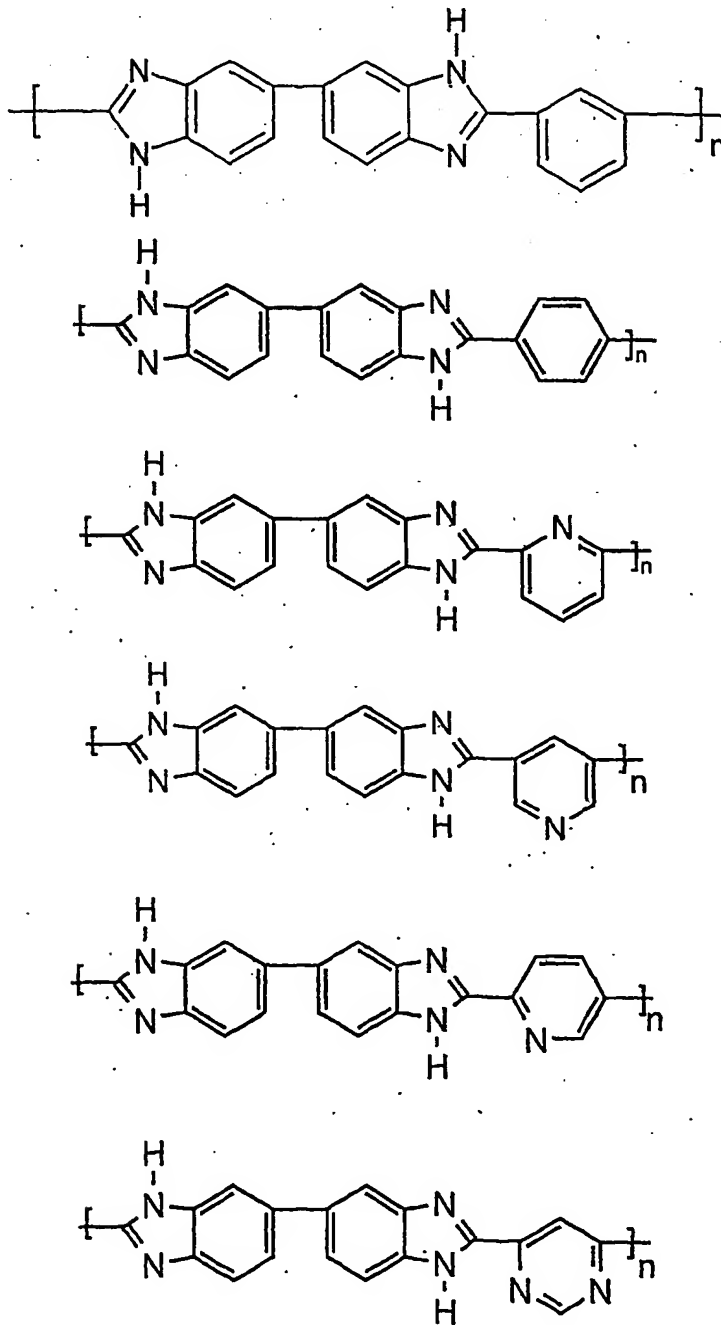
worin

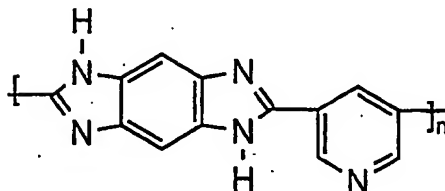
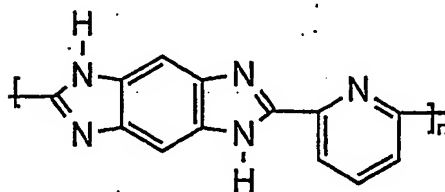
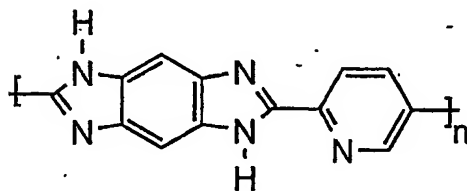
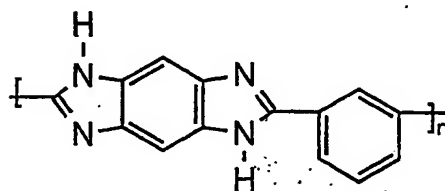
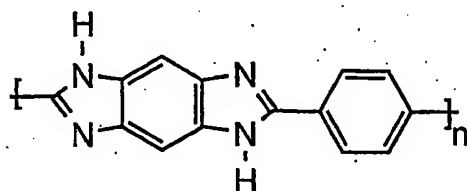
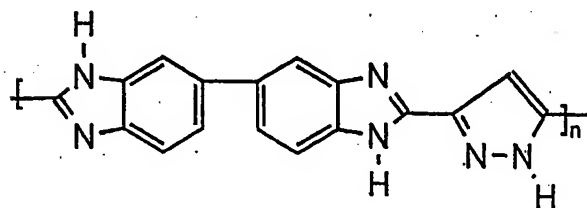
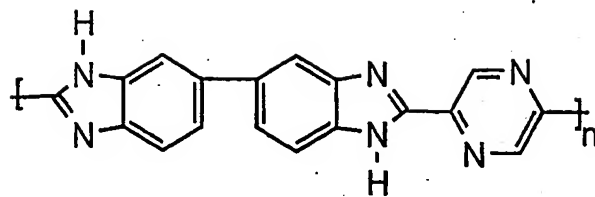
- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt, enthält.

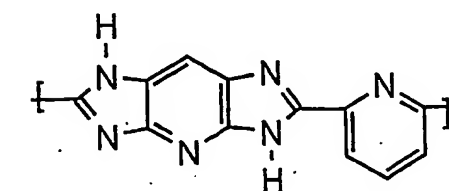
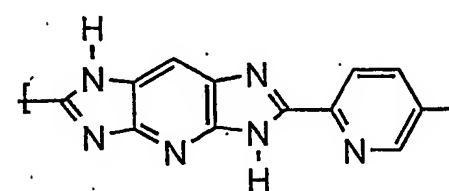
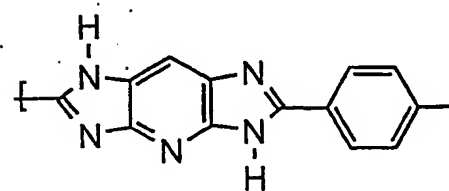
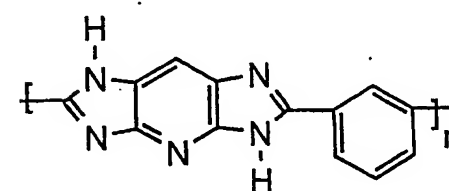
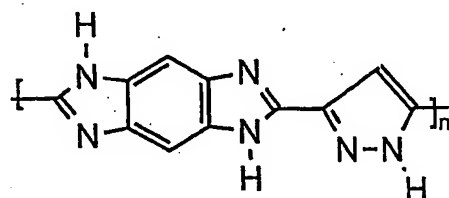
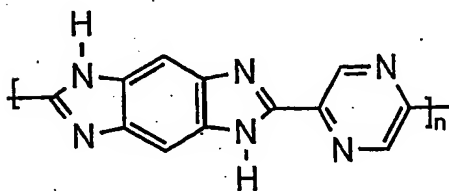
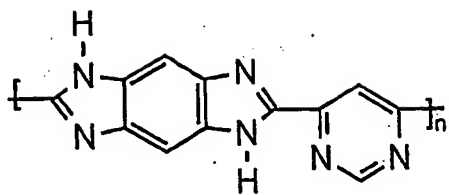
7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole,

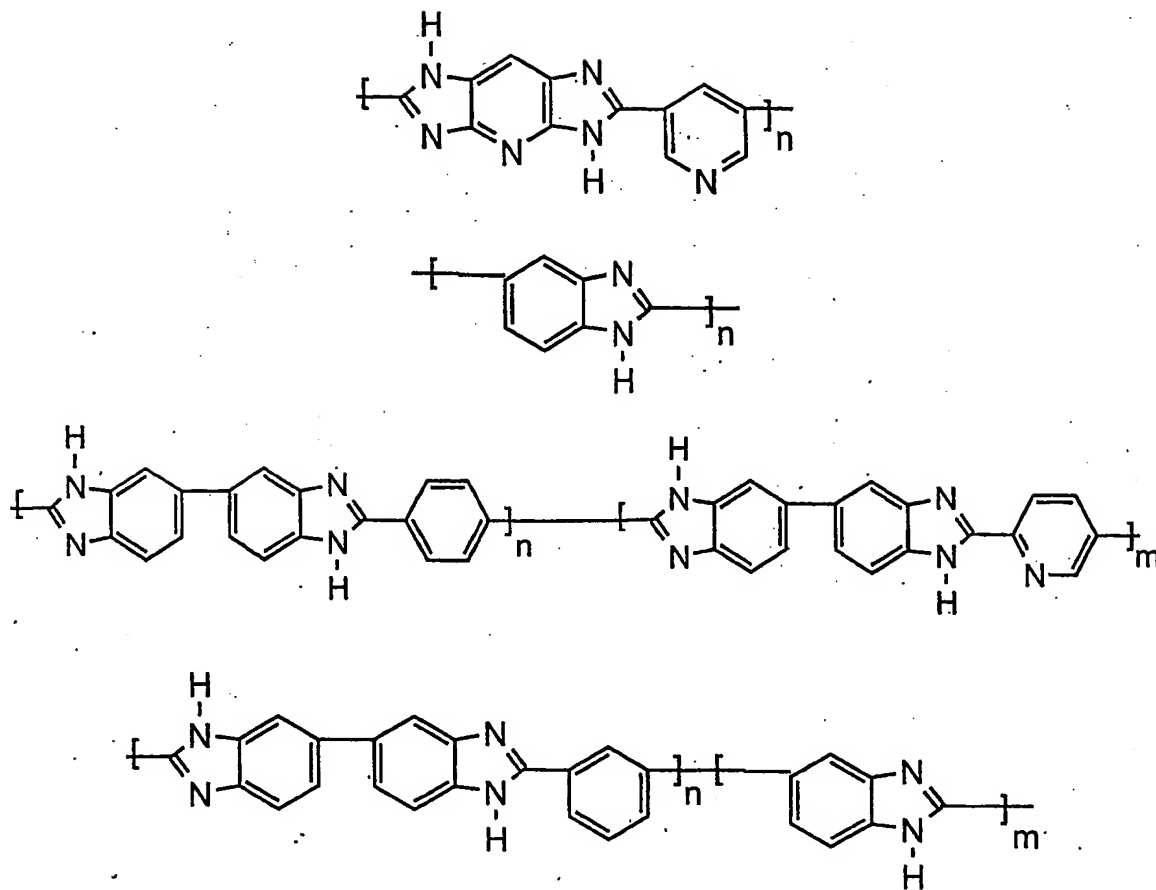
Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) eingesetzt wird.

8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eingesetzte Polymer ein oder mehrere wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel









wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, enthält.

9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor, während oder nach Schritt A) und/oder B) oder vor Schritt C) ein weiteres Polymer als Blendmaterial zugesetzt wird.
10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß vor Schritt D) die Viskosität durch Zugabe von Phosphorsäure und/oder von organo-Phosphonsäuren eingestellt wird.
11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Zeitdauer behandelt wird bis die Membran selbsttragend ist und ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.
12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere

zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf erfolgt.

13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 200 Stunden, beträgt.
14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) als Träger eine Elektrode gewählt wird und die Behandlung gemäß Schritt D) dergestalt ist, daß die gebildete Membran nicht mehr selbsttragend ist.
15. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) eine Schicht mit einer Dicke von 20 und 4000 µm, vorzugsweise zwischen 30 und 3500 µm, insbesondere zwischen 50 und 3000 µm erzeugt wird.
16. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt D) gebildete Membran eine Dicke zwischen 15 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 20 und 2000 µm, insbesondere zwischen 20 und 1500 µm hat.
17. Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Lösen des Polyazol-Polymeren in organischen Phosphonsäureanhydriden unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion,
 - B) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 400°C, vorzugsweise bis zu 350°C, insbesondere von bis zu 300°C,
 - C) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt B) auf einer Elektrode und
 - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran.
18. Elektrode gemäß Anspruch 17, wobei die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 3 und 2000 µm, insbesondere zwischen 5 und 1500 µm hat.
19. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16.

20. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 17 oder 18 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16.
21. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 19 oder 20.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP2004/014830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G73/18 B01D67/00 B01D71/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/092090 A (CELANESE VENTURES GMBH) 6 November 2003 (2003-11-06) page 23, line 28 - page 27, line 21; examples 1-6; tables 1,2	1-21
X	WO 03/096464 A (CELANESE VENTURES GMBH) 20 November 2003 (2003-11-20) page 30, line 1 - page 32, line 33; claims 1,12-15	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 April 2005

Date of mailing of the international search report

12/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Luethe, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/014830

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 03092090	A	06-11-2003	DE	10218368 A1	06-11-2003
			DE	10218367 A1	13-11-2003
			CA	2483015 A1	06-11-2003
			WO	03092090 A2	06-11-2003
			EP	1518282 A2	30-03-2005
WO 03096464	A	20-11-2003	DE	10220817 A1	27-11-2003
			CA	2485507 A1	20-11-2003
			WO	03096464 A2	20-11-2003
			EP	1512190 A2	09-03-2005

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014830

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G73/18 B01D67/00 B01D71/64

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/092090 A (CELANESE VENTURES GMBH) 6. November 2003 (2003-11-06) Seite 23, Zeile 28 - Seite 27, Zeile 21; Beispiele 1-6; Tabellen 1,2	1-21
X	WO 03/096464 A (CELANESE VENTURES GMBH) 20. November 2003 (2003-11-20) Seite 30, Zeile 1 - Seite 32, Zeile 33; Ansprüche 1,12-15	1-21

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

4. April 2005

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

12/04/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Luethe, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014830

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03092090 A	06-11-2003	DE 10218368 A1	06-11-2003
		DE 10218367 A1	13-11-2003
		CA 2483015 A1	06-11-2003
		WO 03092090 A2	06-11-2003
		EP 1518282 A2	30-03-2005
WO 03096464 A	20-11-2003	DE 10220817 A1	27-11-2003
		CA 2485507 A1	20-11-2003
		WO 03096464 A2	20-11-2003
		EP 1512190 A2	09-03-2005

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.